

FORMATION OF FERRITE FILM

Patent Number: JP61030674
Publication date: 1986-02-12
Inventor(s): IKEDA SHOJI; others: 02
Applicant(s): NIPPON PAINT CO LTD
Requested Patent: JP61030674
Application Number: JP19840150689 19840720
Priority Number(s):
IPC Classification: C23C18/48; C01G49/00; C23C8/06; H01F10/20
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To form a uniform ferrite film having excellent adhesiveness on a solid surface by forming an oxygen-contg. atom layer by a plasma treatment on the solid surface then bringing the same into contact with an aq. soln. contg. $\text{FeOH}^{<+>}$, etc. to adsorb the same and subjecting the layer to an oxidation treatment at the same instant thereby effecting ferrite crystallization reaction.

CONSTITUTION: A substrate consisting of a non-magnetic material such as belt-like polyethylene phthalate sheet is subjected to the plasma treatment with oxidative gas such as air or non-oxidative gas as a treating gas while said substrate is moved to form densely the layer with the uniform surface activity of the surface. The substrate 3 is then attached to a base 1 and is passed through the inside of a liquid 6 contg. metallic ion $\text{FeOH}^{<+>}$ and kept at a high temp. in a reaction vessel. Air is supplied through a gas feed pipe 2 and is released as small foam 4 to adsorb the $\text{FeOH}^{<+>}$ by the gas-liquid boundary reaction on the surface of the substrate 3 and to effect the oxidation at the high temp. The uniform film of the spinel type ferrite having the excellent adhesiveness and high quality is formed.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-30674

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)2月12日

C 23 C 18/48
C 01 G 49/00
C 23 C 8/06
H 01 F 10/20

7011-4K
7202-4G
8218-4K
7354-5E

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 フェライト膜形成法

⑯ 特 願 昭59-150689

⑰ 出 願 昭59(1984)7月20日

⑱ 発 明 者 池 田 承 治 寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
⑱ 発 明 者 阿 部 正 紀 東京都大田区西嶺町9丁目6番705号
⑱ 発 明 者 玉 浦 裕 横浜市港南区日野町856-3 港南台住宅13-105
⑲ 出 願 人 日本ペイント株式会社 大阪市大淀区大淀北2丁目1番2号
⑲ 代 理 人 弁理士 谷山 輝雄 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

フェライト膜形成法

2. 特許請求の範囲

(1) 固体表面にプラズマ処理法を用いて含酸素表面層をあらかじめ形成させた後、少なくとも第1鉄イオンを含む水溶液を前記固体表面に接触させて $\text{Fe} \cdot \text{OH}^+$ 又はこれと他の水酸化金属イオンを吸着させ、この吸着 $\text{Fe} \cdot \text{OH}^+$ の酸化によりフェライト結晶化反応を行なわせることを特徴とするフェライト膜形成法。

(2) プラズマ処理法は、グロー放電、コロナ放電、ボクサーチャージャー、マイクロ波放電のいずれかにより発生したプラズマを用いることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載のフェライト膜形成法。

(3) プラズマ処理法は、使用する気体が含酸素気体であって、酸素、二酸化炭素、一酸化炭素、二酸化窒素、二酸化硫黄、空気のいずれか一種以上であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項

(1)

又は第(2)項記載のフェライト膜形成法。

(4) プラズマ処理法は、使用する気体が非酸化性気体であって、酸素、アルゴン、ネオン、アンモニア、四フッ化炭素のいずれか一種以上であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項又は第(2)項に記載したフェライト膜形成法。

(5) $\text{Fe} \cdot \text{OH}^+$ の固体表面への吸着および酸化を気液界面の存在下で行なわせることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項ないし第(4)項のいずれかに記載したフェライト膜形成法。

(6) 気液界面が含酸素気体により与えられることを特徴とする特許請求の範囲第(5)項に記載したフェライト膜形成法。

(7) $\text{Fe} \cdot \text{OH}^+$ の酸化を加温下で行なうことを特徴とする特許請求の範囲第(1)項ないし第(6)項に記載したフェライト膜形成法。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の利用分野〕

本発明は、磁気記録媒体、光磁気記録媒体、磁気ヘッド、磁気光学素子、マイクロ波素子、微重

(2)

素子、磁気音響素子などに応用される Fe^{3+} を含むスピネル型フェライト膜を、固体表面上に、これと接触した水溶液中でのフェライト結晶化反応により形成させるフェライト膜形成方法に関する。

〔発明の背景〕

従来、フェライト膜を固体表面上に形成する方法としては、バインダーを用いる塗布法あるいはシート法によるか、バインダーを用いない方法によるかに大別されている。

塗布法によるフェライト膜の例としては、現在磁気テープ、磁気ディスク等には広く用いられているが、(i). フェライト粒子の間に非磁性のバインダーが存在するため磁気記録密度が低く、また磁気光学素子、磁歪素子、磁気音響素子などの多結晶であることを必要とする素子には利用できない、(ii). 膜の磁気異方性を得るのにフェライト粒子の形状異方性を利用するため、針状の微粒子が得られる $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 に限られる、という制約があった。

またシート法によるフェライト膜は、フェライ

(3)

とができないという制約があった。

そこで、本発明者等は、前記した従来のフェライト膜形成の方法とはその技術思想を全く異にした新規な方法、すなわち固体表面上に、金属イオンとして少なくとも第1鉄イオンを含む水溶液を接触させて、前記固体表面上に FeOH^+ 又はこれと他の水酸化金属イオンを吸着させ、吸着 FeOH^+ の酸化によりフェライト結晶化反応を行なわせるフェライト膜形成法を提案した (Japanese Journal of Applied Physics 22 (1983) L511, Japanese Journal of Applied Physics 55 2614 (1984))。かかるフェライト膜形成法は、 FeOH^+ の酸化を陽極酸化法で行わせる場合は電解フェライト・メッキ法と呼び、陽極電流以外の酸化剤 (空気、硝酸、 γ 線など) を用いて行わせる場合は無電解・フェライト・メッキ法と呼ぶことを本発明者等は提案した。前者は導電性を示すマグネタイト (Fe_3O_4) の膜を金属固体上に形成する場合にのみ有効であるが、後者によれば種々の組成のスピネルの膜を形成することが可能である。以下の説明

(5)

ト粒子の充填率が低いために 1μ 以上の厚い膜として電波吸収体として利用される程度であり、高充填率を必要とする前記した各種素子には利用できないという制約がある。

一方、バインダーを用いないフェライト膜作製法としては、(1). 溶液コート法、(2). 電気泳動電着法、(3). スパッタ、真空蒸着、アーク放電などの乾式メッキ法、(4). 熔融スプレー法、(5). 気相成長法などが従来知られているが、前記(1)~(3)の方法では膜を非晶質状態で堆積させた後所望するフェライト結晶構造をもった膜とする手法であるため、(1), (2)では 700°C の高温の熱処理、(3)ではフェライトが金属元素として鉄のみを含む場合でも 300°C 以上、鉄以外の金属元素をも含む場合には 700°C 以上の高温で熱処理を施さねばならない。また(4)の方法では膜堆積中において基板を 1000°C 以上に保たねばならず、更に(5)の方法でも基板が高融点の酸化物単結晶のものでなければならぬので、結局これらのいずれの方法によっても融点、分解温度の低い物質を基板として用いると

(4)

においては無電解フェライトメッキ法を単に無電解メッキ法と称するものとする。

このフェライトの無電解メッキ法は、例えば、メッキ浴中のフェライトを構成する金属をフェライトとして析出させる目的に従い、まず固体と水溶液の境界面における界面活性を利用した固体表面での反応により、金属イオンを固体表面に吸着させ、次いで該金属イオンを適宜の方法で酸化せしめて、フェライト膜を形成せしめるものである。

代表的には、 Fe^{3+} を含むスピネル型構造の結晶性フェライト膜は、以下の方法により形成される。

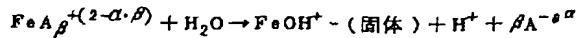
すなわち、少なくとも FeOH^+ を含む水溶液中に、吸着に対して界面活性をもつ固体を浸すと、この固体表面上には FeOH^+ が吸着される。これを化学式で表すと次(1)式の如くなる。



なお、水溶液中に第1鉄イオンが FeOH^+ 以外の形すなわち $\text{FeA}_\beta^{+(2-\alpha/\beta)}$ (ただし A は価数 α の陰イオンであり、例えば SO_4^{2-} とすれば $\alpha=2$, $\beta=1$) で存在し、加水分解を伴って前記(1)式の反応を

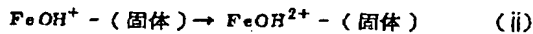
(6)

次式の如く生じさせる場合



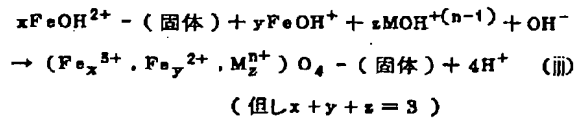
には、pHを一定に保つ操作を行なうことがよい。

次に前記固体表面に吸着されている FeOH^+ を、次(ii)式の如く酸化させると



固体表面上に均一な FeOH^{2+} の層が形成される。

そしてこのようにして得られた固体表面上の FeOH^{2+} は、前記水溶液中の FeOH^+ 、あるいは更に他の金属の水酸化イオン $\text{MOH}^{+(n-1)}$ と反応し、次(iii)式の如くフェライト結晶化反応を生じ、フェライト結晶を生成する。



かくして、えられたフェライト結晶層の上に更に前記(i)式の吸着反応による $\text{FeOH}^+ - (\text{固体})$ が生ずる。したがって前記(ii)式の酸化反応を連続的に行なわせることで、基板表面上には順次フェライト層が成長・堆積され、適宜の厚さのフェライト

(7)

ることが知見される。

その一つは、前記したフェライト膜を形成させる固体の性質に由来する問題である。

すなわち、フェライト膜が固体表面に堆積され、かつその密着(固定)状態が強固であるためには、第一に、固体表面が FeOH^+ の吸着に対して充分な界面活性を有するものでなければならない点であり、第二に、この吸着に対する界面活性が固体表面の全域に亘って安定かつ均一に存在していなければならないという点である。

前記のような吸着に対する界面活性を、その固体が本来的性質として有するものは、特に工業的製品として実用に供されるものの中では極めて希であり、したがって固体表面への直接的なフェライト膜形成は実現されない。

そこで、所望する固体表面へのフェライト膜形成のためには、固体表面に、前記吸着に対する界面活性を有する層(以下中間層と称する)を予め設けておくことが必要になっているのが現状である。例えば、ステンレス板を対象固体とする場合

(9)

膜が得られることになる。

なお以上の反応において、水溶液中に第1鉄イオン以外の他の金属元素イオンも共存する場合には、固体表面に吸着する第1層のイオン中には FeOH^+ と共に他の水酸化金属イオンも存在することになって、前記(i)、(ii)、(iii)式を総称するフェライト膜生成反応の反応当初からFe以外の元素を含むフェライト結晶の生長が得られる。

そして以上の無電解メッキ法によるフェライト膜形成については、固体表面に気液界面を存在させることで吸着に対する活性を増大させる、あるいは FeOH^+ の酸化を化学的、電気化学的等の種々の手段を用いて行なわせる、等々の様々な選択された態様により実施されるが、いずれも前記(i)、(ii)、(iii)式の反応に従って膜形成される点において同じである。

ところで、前述した無電解メッキ法によって種々の固体表面にフェライト膜を形成させる場合、高品質の膜を工業的規模で生産性よく量産するためには、更にいくつかの改善されるべき問題のあ

(8)

には、陽極酸化によって表面にマグネタイト層を堆積させる。ポリエチレンテレフタレート等の高分子フィルム等では、金属を蒸着させた後酸化処理した金属酸化物層を堆積させる、等々の方法により中間層を設けている。

しかし、界面活性を有する物質を固体表面に中間層として付着又は堆積せしめる場合には、固体そのものの有する物理特性・化学特性等が修飾される結果、使用目的に適合しなくなる場合があるし、又、界面活性を有する固体でも、例えば金属酸化物では異った環境あるいは長時間放置することにより界面活性状態が容易に変化させられ従って表面状態を制御することが困難を為し、一定の高品質なフェライト膜がえられない等の問題がある。

〔発明の目的〕

本発明はかかる上記の問題点を克服するために、金属、非金属の各種固体表面をプラズマ処理により表面変性させて界面活性を付与し、かかる表面に密着力の優れた均一かつ高品質なフェライト膜

(10)

を形成せしめる方法を提供することを目的とする。

また本発明の他の目的は、固体表面の表面変性によって、中間層を介することなく固体表面上に直接フェライト膜を形成できるようにし、選択された固体の物理的、化学的特性を有利に利用することを可能とするところにある。

また本発明の更に他の目的は、従来の中間層形成時の熱処理等の条件により制約されていた固体の選択余地を拡大するところにある。

また本発明の別の目的は、フェライト膜形成処理全体の工程を容易化し、生産設備の簡素化を図って、工業的規模での生産性の高い処理を実現するところにある。

〔発明の概要〕

而して前記した種々の目的を達成するためになされた本発明の要旨とするところは、固体表面にプラズマ処理法を用いて含酸素原子層をあらかじめ形成させた後、少なくとも第1鉄イオンを含む水溶液を前記固体表面に接触させて FeOH^+ 又はこれと他の水酸化金属イオンを吸着させ、この吸着

(11)

のうち特に空気を常圧下で用いる場合には、ガスの供給、減圧処理あるいは加圧処理等の予備、付帯設備が不要であること、連続的プラズマ処理に好適に用いられる等の点で望ましい。

なお、非酸化性気体をプラズマガスに用いる場合には、プラズマ処理によってフリーラジカルの生成された固体表面を空気に晒らすことによって、固体表面に含酸素表面層が形成される。

本発明において用いられるプラズマ処理の条件は、対象となる固体の種類、使用する気体、処理槽内の圧力等によって必ずしも一律的に定まるものではないが、対象とする固体の劣化を伴わない範囲内において必要十分な程度行なえばよい。一般的には、プラズマ処理は0.01mmHg程度の減圧下から常圧(1atm)の範囲で行なわれ、また処理時間は5秒～10分間程度とすることができ、通常プラズマ処理によって固体の物理的特性が劣化する限界的条件に比べて、固体表面に含酸素表面層が飽和するに要する条件は数分の1ないし数十分の1程度のものであるから、前記飽和が得ら

(13)

FeOH^+ の酸化によりフェライト結晶化反応を行なわせることを特徴とするフェライト膜形成法にある。

本発明において固体表面の処理に使用されるプラズマは、電源としては、高周波、マイクロウェーブ、直流、交流など、また放電の形式としては、誘導負荷、容量負荷によるクロー放電、コロナ放電、ボクサーチャージャーなどが使用される。

このようなプラズマを用いて各種固体表面を処理する場合、通常のプラズマ処理装置を利用しても充分な処理効果がえられるが、処理の簡易性から常圧で処理可能なコロナ放電処理装置及びボクサーチャージャー放電処理装置が特に好ましく用いられる。

プラズマ気体としては、非酸化性気体である窒素、アルゴン、ヘリウム、水素、アンモニア、四フッ化炭素等の一種以上が使用され、また含酸素気体としては酸素、二酸化炭素、一酸化炭素、二酸化窒素、二酸化硫黄、空気等の一種又は二種以上を用いることが可能であるが、上記含酸素気体

(12)

れる程度十分に行なえばよい。

またプラズマ処理は、パッチ式とする他連続的な処理として行なうこともでき、これらの場合は、対象となる固体をプラズマ気体中で一定速度、0.05～3.0cm/s、好ましくは0.1～3.0cm/sで移動させることがよい。

以上のようにして固体表面をプラズマ処理により表面変性させた場合には、その固体表面に新しく含酸素原子層が生成され、次段以後の工程で行なわれる水酸化第1鉄イオン： FeOH^+ を含む水溶液を接触させたときの、 FeOH^+ の吸着に対する界面活性が均一かつ密に得られることになる。

なお、かかる固体表面の含酸素表面層の形成は通常接触角の減少量で評価される他、これは同時に表面のぬれ特性の向上として把握される。

またかかるプラズマ処理された固体表面上に形成されるフェライト膜は、均一かつ密な界面活性の付与と共に、プラズマにより固体表面が原子オーダーで粗面化(一般的の意味での表面平滑性に影響しない)されることにより機械的なアンカー

(14)

効果も期待され、一層強固な密着力が得られる。

本発明において使用される固体としては、金属、非金属いずれでも、わず、下記材料の中から非磁性のものを選択すればよい。金属としては鉄、ステンレス等の鉄を含む合金、鉄の酸化物(例えばマグネタイト、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、フェライト…)、亜鉛、銅、ニッケル、等、また非金属としては、プラスチック(例えばポリエチレンテレフタレート、テフロン、ポリプロピレン等)、セラミック(シリカ、高アルミナ、ジルコニア等の耐火用セラミック、硬質磁器、ステアタイト、酸化チタン磁器、エーディエライト等の電気工業用セラミック等)、ガラス(石英ガラス、ソーダガラス、フリントガラス等)、雲母等が挙げられる。更にはこれ等の繊維、あるいはその織布、編布、不織布でもよい。

上記固体表面を用いて無電解メッキを行うことにより、均一で、かつ、固体表面と強固な密着力を有するフェライト膜が形成される。

かかるフェライト膜は水溶液が金属イオンとし

(15)

好適には Fe^{2+} が用いられる。具体的には各金属を塩酸、硫酸等の酸で溶解させ、あるいは、塩化第1鉄、硫酸第1鉄、塩化コバルト、塩化ニッケル、塩化銅、硫酸コバルト等に代表される金属の塩酸塩、硫酸塩、酢酸塩、過塩素酸塩等の金属塩を水に溶かすことによって前記水溶液を得ることができる。

水溶液のpHは、水溶液中に存在するアニオン、金属イオンの種類に応じて適宜選択され、制御されるが、好ましくは6~11、より好ましくは7~11の数値範囲とされることがよい。

以上のような水溶液を、前記したプラズマ処理済の固体表面に接触させると、水溶液中の $\text{Fe}(\text{OH})^+$ が固体表面に均一に吸着され、同時にしその後、酸化条件が与えられることによって前記した(III)式のフェライト結晶化反応が進行する。

前記において固体表面に水溶液を接触させるとは、固体を水溶液中に浸漬する。あるいは固体表面に水溶液の薄い液膜を形成させる。噴霧する。等々の種々の方法が採用される。液膜形成の場合

(17)

て Fe^{2+} イオンのみを含む場合には、金属元素として鉄のみを含むスピネル・フェライト即ちマグネタイトの Fe_3O_4 あるいはマグヘマイト $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の膜として得られ、水溶液が Fe^{2+} イオンとその他の遷移金属イオン M ($M=\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2,3+}$ 、 Ni^{2+} 、 $\text{Mn}^{2,3+}$ 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 $\text{V}^{3,4,5+}$ 、 Sb^{5+} 、 Li^+ 、 $\text{Mo}^{4,5+}$ 、 Ti^{4+} 、 Rd^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Si^{4+} 、 Cr^{3+} 、 $\text{Sn}^{2,4+}$ など)を含む場合には、鉄以外の金属元素を含むフェライトの膜、例えば M が一種の場合はコバルトフェライト($\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$)、ニッケルフェライト($\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$)…などの膜が得られ、 M が数種の場合に Mn-Zn フェライト($\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_{3-x-y}\text{O}_4$)などの混晶フェライトの膜が得られることになる。

前記水溶液は、フェライト膜形成のために用いられる鉄原子(Fe)および酸素原子(O)、更に必要に応じてその他の金属原子(M)を供給するために、金属塩を水に溶かすことによって得られる他、金属自体を酸に溶かすことで得ることができる。

水溶液に存在させるアニオンとしては、塩酸基、硫酸基、酢酸基、過塩素酸基等が用いられ、殊に

(16)

は、液膜の厚みは格別制限を受けるものではないが液膜形成の方法、水溶液の表面張力等に関連して一般に薄く形成させることが望ましい。

本発明において固体表面に吸着された $\text{Fe}(\text{OH})^+$ (又はこれと他の水酸化金属イオン)に酸化条件を与えるには、化学的、電気化学的等の方法の他、空気の吹込み、更には同時に加熱しながら酸化を行なう方法等の種々の手段が採用される。

酸化条件を与える際に同時に加熱を行なう方法は、具体的には、表面に液膜を形成した固体に対する酸化付与の操作において高温ガスを用いる、高温水蒸気を同時に通ずる、あるいは酸化剤を含む液を加温して用いる他、更に、酸液で飽和した熱水を用い、あるいは酸素分圧の高い気体中で熱水を用いこれを固体の液膜の存在する表面に噴霧、吹き付け、流下等して与えることで行なわれる。この方法においては、他に特別の処理剤を使用することがなく、操作も簡単であるばかりでなく、更に、固体表面の液膜の大部分が熱水と共に流されることで除去され、固体表面の強く付着してい

(18)

る表面に極く近傍層の部分のみが、強い酸化条件の下でフェライト膜生成反応を進行することになり、これにより得られるフェライト膜は $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 層の膜ないしその割合の多い膜として得られる利点がある。

以上の酸化処理にて、固体表面の液膜に酸化条件が与えられることにより、固体表面に水酸化第1鉄イオン FeOH^+ が均一に吸着していれば、前記式(ii)の反応に従って水酸化第2鉄イオン FeOH^{2+} となり、更に前記(iii)式に従ってフェライト結晶化反応が生じ、フェライト膜が得られる。

ここで前記(i)式で述べたように、 FeOH^+ がプラズマ処理された固体表面上に均一に吸着されて FeOH^+ -(固体)の層が均一に形成されていれば、(ii)式、(iii)式を経て生成される第1層としてのフェライト結晶も均一に得られ、しかもこのフェライト結晶層は、それ自体前記した FeOH^+ の吸着に関しての界面活性を均一に有しているために、この結晶層の上に更に前記(i)式の吸着反応により更に FeOH^+ -(固体)が生ずる。したがって前記(i)式の

(19)

図気とすることができるため、実用上は気体として空気をを用いるのが都合がよい。

また FeOH^+ の吸着する基板は、平面である他適宜の形状のものでよく、表面の状態も必要に応じて平滑度のものをを用いればよいことは当然である。

第2図は装置の他の例を示しており、少なくとも FeOH^+ を含む原料水溶液が充填された下部の溶液槽10に対し、その上方には、通孔11を有する隔壁12によって区画された反応室13をもつ反応ケース14が載置される。隔壁12によって区画された中間室15は、前記隔壁12の通孔11と対をなす通孔16をもった別の隔壁17により、槽10内部とは区画されており、窒素ガス導入管18を介して窒素ガスが通気されて、中間シール室をなしている。

前記反応室13には、蒸気、酸化剤、空気等を導入する空気パイプ19が接続され、内部において所定の酸化雰囲気を作り出すようにされている。

そして20は軸21を中心として回転される円板であり、フェライト膜を堆積させるべき試料プ

(21)

吸着反応と(ii)式の酸化反応を連続的に行なわせることで、固体表面上には順次フェライト層が均一かつ密に成長・堆積され、強固なフェライト膜が得られる。

なお、本発明においては、各種固体表面をプラズマ処理することにより界面活性を付与し、制御された表面を与えることができるが、さらにプラズマ処理された固体表面に気液界面を存在させることにより FeOH^+ の吸着に関する界面活性を増加させてもよい。

前記した固体表面に気液界面を存在させるには、例えば第1図に示す如く支持体1によって所望の水溶液6中に浸漬された基板3に対し、気体送入口2に連結された小気泡発生部5を対向させ、この小気泡発生部5から吹き出しさせた気泡4を基板3に当てることを行なわせることができる。なお7は反応槽を示している。

ここで気泡に窒素ガス等を用いれば吸着に関する界面活性を増加することができ、更に空気あるいは酸素ガスを用いれば同時に基板表面を酸化界

(20)

レート22を、通孔11、16を通して回転する円板20の表面に貼着させて行なうようになってゐる。

なお、水溶液に対しては、温度コントローラ23に接続する温度センサ24、ガラス電極25、およびpHメータの検知値に応じて例えば NaOH を原料水溶液に供給するpHスタット26が付設されている。

実施例1

厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ の市販のポリエチレンテレフタレートシート(PETシート)、厚さ 2 mm の市販のテフロンシート、厚さ 3 mm の市販のポリプロピレンシート、および厚み 2 mm のアクリルシートを常圧で処理気体として空気をを用いて、プラクティフライン(三協電業(株)社製)を用いて処理した。処理条件は 5 kHz の電源で有効電極長 4.5 cm 、電圧 30 kV 、被処理物の移動速度は 0.27 cm/sec とした。

得られた各シートは、いずれも良好な水めれ性を示した(表1参照)。次いで第2図に示した装置を用いてフェライト膜形成を行なった。水溶液

(22)

は金属イオンとして $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{2+} \approx 3$ の割合で含み、アニオンとして Cl^- を含む液を用いた。pH 6.7，反応室温度70℃，処理時間2時間。

その結果各シートの表面には2000Åの均一なコバルトフェライト膜が得られ、この膜は均一かつち密で、爪でこすっても、またクロスカット密着法（ASTM 13版，1972年，319頁）で試験したところ良好な結果〔未処理板が0/100，プラズマ処理板が100/100〕が得られた。

なお、ポリエステル繊維についても同様の試験を行なったところ、前記と同じ結果が得られた。

実施例2

厚さ100μmの銅板およびステンレス板を、実施例1で用いたプラズマ処理装置で、常圧下、処理気体として空気を用いて、5kHzの電源で有効電極長4.5cm，電圧30kV，被処理物の移動速度0.27cm/secで処理した。得られた金属板の表面の水ぬれ性は良好であった（表1参照）。

次いで実施例1と同様にフェライト膜形成を行なったところ、前記金属板の表面に均一かつち密

(23)

様に良好〔未処理板が0/100，プラズマ処理板が100/100〕であった。

また厚さ0.6mmのIC用アルミナ基板を用いて同様の試験を行なった場合にも、良好なコバルトフェライト膜が得られた。

以上の実施例におけるプラズマ処理による水濡れ試験結果を下記表に示す。

表 1 水濡れ試験

	未処理	プラズマ処理			
		20秒	5分	10分	20分
ガラス	×	◎	◎	◎	◎
ステンレス	×	◎	◎	◎	◎
PET	×	◎	◎	◎	◎
銅	×	◎	◎	◎	◎
ポリプロピレン	×	◎	◎	◎	◎
テフロン	×	◎	◎	◎	◎

◎：水ぬれ性良好

×：水ぬれ不良

(25)

なコバルトフェライト膜が得られ、その密着力は実施例1のクロスカット密着法の試験と同様に良好〔未処理板が0/100，プラズマ処理板100/100〕であった。

実施例3

2×1cm寸法のスライドガラスを、プラズマ処理装置Modle BP-1（株）サムコインターナショナル研究所製）を用い、6mmHgの減圧下において高周波電源13.56MHz，出力100Wで、電極から30cm離れた位置においてプラズマ処理した。

試験試料は、同時に10個並べたものを20秒，2分，5分，10分の夫々について試験し、得られたスライドガラスのプラズマ処理による活性度を測定するために水濡れ試験を行なったところ、いずれも100%良好な結果が得られた（表1参照）。

次いで実施例1と同様にしてフェライト膜形成を行なったところ、スライドガラス表面に均一かつち密なコバルトフェライト膜が得られ、密着力も実施例1のクロスカット密着法の試験結果と同

(24)

〔発明の効果〕

以上述べたように、本発明方法によれば、高温処理を必要としない無電解メッキ法によって、極めて種々の固体表面にフェライト膜を形成することができる他、下記のような効果が得られその有用性は極めて大なるものである。

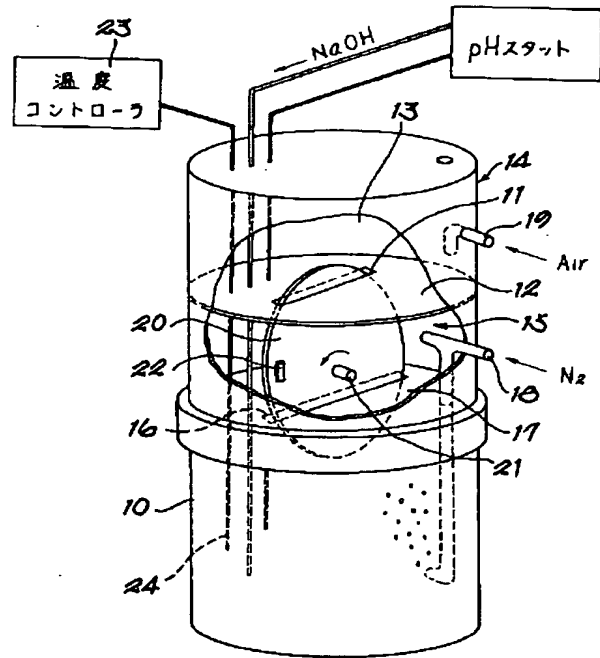
- イ. 中間層が不要なため、固体の材質的特性をそのまま好適に利用できる。
- ロ. 得られるフェライト膜が均一かつち密であり、しかも固体と強固に密着する。
- ハ. 処理工程が簡易となり、生産設備の簡略化、処理時間の短縮、生産性の向上が得られ、工業的規模での大量処理が実現される。

4.図面の簡単な説明

図面第1図，第2図は夫々本発明方法に用いることのできる装置例の概要を示している。

(26)

第 2 図



第 1 図

